

XIANDAI FENMO
YEJIN
YUANLI

现代粉末冶金原理

◎ 陈振华 陈鼎 编著



化学工业出版社

XIANDAI FENMO
YEJIN
YUANLI

现代粉末冶金原理

◎ 陈振华 陈鼎 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面系统地介绍了现代粉末冶金理论, 内容包括了发展中的粉末冶金理论、金属粉末的制备技术和理论、粉末特性及表征、粉末成形理论、粉末体的烧结理论、多孔体的热致密化理论、粉末冶金材料强韧化理论和粉末冶金缺陷有关章节。

本书内容新颖, 信息量大, 前瞻性很强, 具有时代特色和很强的理论价值; 可供从事粉末冶金、材料、机械、应用物理等领域的科研与工程技术人员参考, 特别适合作为粉末冶金、金属材料、材料成形、陶瓷材料等专业的教材和参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代粉末冶金原理/陈振华, 陈鼎编著. —北京: 化学工业出版社, 2012.9
ISBN 978-7-122-14953-4

I. ①现… II. ①陈…②陈… III. ①粉末冶金 IV. ①TF12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 168082 号

责任编辑: 陈 曦 丁尚林
责任校对: 吴 静

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 32 字数 952 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

| 前言 |

| FOREWORD |

粉末冶金是一种制取金属粉末以及采用成形、烧结和热致密化工艺将金属粉末（或金属粉末与非金属粉末）制成材料和制品的工艺技术。粉末冶金经过近百年的发展已经成为材料科学领域的研究热点和前沿方向，粉末冶金技术已经成为材料制备和加工的重要方法。粉末冶金的理论是一种发展的理论，和基础理论不同，它是一种需要不断更新的理论。作者长期从事粉末冶金技术和理论的研究，深感目前国内外的粉末冶金理论的著作均年代已久，不能反映时代的特色，需要进行必要的增删，因此编著了此书。

本书全面系统地介绍了现代粉末冶金原理，内容包括了发展中的粉末冶金理论、金属粉末的制备技术和理论、粉末特性及表征、粉末成形理论、粉末烧结理论、多孔体的热致密化理论、粉末冶金材料强韧化理论和粉末冶金缺陷等有关章节。

作者在查阅大量的最新文献的基础上，系统介绍了金属粉末、微细粉末和纳米粉末的制备技术和理论；分类和归纳了半个世纪以来金属粉末成形、烧结和热致密化的理论模型；并且总结了近些年来粉末冶金材料的强韧化理论和有关粉末冶金材料缺陷对性能影响的研究成果。

本书内容新颖，信息量大，前瞻性强，具有时代特色和很强的理论价值；可供从事粉末冶金、材料、机械、应用物理等领域的科研与工程技术人员参考，特别适合作为粉末冶金、金属材料、材料成形、陶瓷材料等专业的教材和参考书。

由于内容较多，篇幅有限，特别是作者水平有限，书中有纰漏之处恳请读者批评指正。在本书中有关1980年以前的文献大多数没有列出，在这里向所有被引用论文和著作的作者致以崇高的敬意和谢意。湖南大学材料科学与工程学院的李微、姜勇、马国芝、刘俊伟、陈建林等博士参加了此书的部分工作，中南大学易丹清、陈康华、张立、曹顺华教授和湖南大学刘又文教授对本书提出了宝贵意见，在此深表感谢，并对化学工业出版社的热情支持和帮助表示衷心感谢。

陈振华
陈鼎
2012年6月

第1章 发展中的粉末冶金理论

1.1 巴尔申的粉末金属学	001
1.2 连续介质力学对粉末成形理论的描述	002
1.3 粉体力学与工程	003
1.4 金属粉末烧结理论的扩散和流动学派	003
1.5 先进材料的制备技术	004
1.6 粉末冶金缺陷	005
1.7 结束语	005
参考文献	005

第2章 金属粉末的制备技术和理论

2.1 金属粉末生产的概述	006
2.2 物理化学法	006
2.2.1 还原法	006
2.2.2 金属热还原法和还原化合法	036
2.2.3 电解法	045
2.2.4 气相法和液相法制备超微粒子的原理和技术	056
2.3 机械法	076
2.3.1 雾化法	076
2.3.2 机械粉碎法	091
参考文献	109

第3章 粉末的特性及表征

3.1 颗粒的几何形态特性	116
3.1.1 颗粒大小	116
3.1.2 颗粒群的粒径分布	118
3.1.3 颗粒的形状	120
3.2 颗粒的堆积特性	125
3.2.1 等径球形颗粒群的规则堆积	125
3.2.2 等径球形颗粒的任意充填	126

3.2.3	不同粒径球形颗粒的密实堆积	127
3.2.4	实际颗粒的堆积	128
3.2.5	影响颗粒堆积的因素	129
3.2.6	粉末的堆积密度	130
3.3	粉末体的摩擦特性	132
3.3.1	安息角	132
3.3.2	库仑定律	133
3.3.3	内摩擦角	134
3.4	颗粒间的作用力	135
3.4.1	颗粒间的范德华力	135
3.4.2	颗粒间的静电力	136
3.4.3	颗粒间的毛细管力	136
3.4.4	颗粒间的团聚和分散	137
3.5	粉末体的流动性	138
3.5.1	粉体流动	138
3.5.2	开放屈服强度	140
3.5.3	Jenike 流动函数	140
3.6	粉末的表面性能	140
3.6.1	粉末的表面张力效果	140
3.6.2	表面基	141
3.6.3	表面润湿性	142
3.6.4	表面吸附性	144
3.7	颗粒的声、光、电、磁特性	149
3.7.1	颗粒的声学特性	149
3.7.2	颗粒的光学特性	153
3.7.3	颗粒的电学性能	158
3.7.4	颗粒的磁学性能	162
3.7.5	颗粒的结晶构造	164
3.8	粉末的表征	164
3.8.1	粉末的取样	164
3.8.2	粒径测量	166
3.8.3	粉末的比面测定	176
3.8.4	化学成分分析	180
3.8.5	颗粒的密度和硬度	182
	参考文献	182

第4章 粉末成形理论

4.1	粉末成形理论概述	185
4.2	以非线性弹性理论为基础的粉末成形理论	188
4.2.1	压力下粉末的位移与变形	188
4.2.2	粉末压制时压坯密度变化的规律	189

4.2.3	以非线性弹性理论为基础的压制理论	190
4.2.4	模型评价	190
4.3	以塑性理论为基础的粉末成形理论	193
4.3.1	粉末体的变形特征	193
4.3.2	粉末材料的致密化	195
4.3.3	粉末体的屈服准则和本构关系	196
4.3.4	塑性成形理论在粉末成形中的验证和应用	205
4.4	以流变学理论为基础的粉末成形理论	209
4.4.1	粉末体流变学概论	209
4.4.2	粉末压制的流变学模型	213
4.4.3	粉末压制的流变学理论应用	220
4.5	粉末成形理论的数值模拟	224
4.5.1	金属塑性力学和土塑性力学的有限元数值模拟	224
4.5.2	有限元法在粉末成形中的应用	226
4.5.3	粉末压制过程的离散元法研究	229
	参考文献	235

第5章 粉末体的烧结理论

5.1	粉末体烧结的概念与分类	238
5.2	烧结理论的发展	238
5.3	烧结的基本过程	239
5.4	烧结的驱动力	240
5.4.1	本征过剩表面能驱动力	241
5.4.2	本征拉普拉斯应力	241
5.4.3	化学位梯度的驱动力	242
5.5	物质迁移机理	243
5.5.1	流动机理	243
5.5.2	扩散机理	246
5.5.3	主导机制和综合作用	248
5.6	致密化机理	251
5.6.1	烧结时间和烧结温度的影响	251
5.6.2	致密化机理	253
5.6.3	再结晶和晶粒长大	254
5.7	多元系固相烧结	256
5.7.1	无限互溶系	256
5.7.2	有限互溶系统	257
5.7.3	互不溶解系统	258
5.8	强化烧结理论	258
5.8.1	液相烧结	258
5.8.2	超固相线液相烧结	264
5.8.3	活化烧结	268

5.8.4	放电等离子烧结	274
5.8.5	微波烧结	278
5.8.6	选择性激光烧结	284
5.8.7	反应烧结	288
	参考文献	292

第6章 多孔体的热致密化理论

6.1	热压致密化理论	298
6.1.1	热压的基本规律	298
6.1.2	塑性流动理论	300
6.1.3	黏性流动理论	302
6.1.4	幂指数蠕变理论	303
6.1.5	经验方程式	305
6.1.6	热压致密化理论的评价	306
6.2	热等静压的致密化理论	307
6.2.1	塑性屈服	307
6.2.2	颗粒晶界的扩散和体扩散	307
6.2.3	幂指数蠕变	308
6.2.4	Nabarro-Herring 和 Coble 蠕变	308
6.2.5	热等静压图的构建	309
6.2.6	热等静压图的应用	310
6.2.7	热等静压的有限元分析	313
6.3	粉末热锻致密化理论	319
6.3.1	粉末热锻过程的致密化理论	320
6.3.2	粉末锻造过程的断裂理论	330
6.3.3	预成形坯的设计	335
6.3.4	粉末热锻过程的变形机制	336
6.4	温压成形的致密化机理	338
6.4.1	温压成形概论	338
6.4.2	温度对粉末体温压的影响	339
6.4.3	湿润剂对温压的影响	339
6.4.4	温压的致密化机理	340
6.5	粉末的热挤压理论	341
6.5.1	粉末的热挤压概述	341
6.5.2	粉末热挤压理论	343
6.6	粉末的热轧理论	349
6.6.1	多孔材料轧制变形与断裂的基本规律	349
6.6.2	多孔材料轧制成形的塑性泊松比	354
6.6.3	多孔材料热轧成形的致密化理论	358
6.6.4	包套轧制	360
	参考文献	364

第7章 粉末冶金材料的强韧化理论

7.1 细晶强化理论	367
7.1.1 细晶位错塞积理论	367
7.1.2 晶界位错无塞积理论	368
7.1.3 纳米微晶的强化理论	369
7.1.4 典型的细晶粉末材料——快速凝固粉末铝合金	370
7.2 颗粒强化理论	391
7.2.1 位错和颗粒间的基本交互作用	391
7.2.2 两相合金的屈服强度理论	395
7.2.3 两相合金的高温屈服问题	400
7.2.4 典型的颗粒强化粉末材料——粉末高温合金	403
7.3 陶瓷增韧理论	417
7.3.1 增韧机理	417
7.3.2 典型的陶瓷增韧材料——硬质合金	425
7.4 复合强化理论	442
7.4.1 颗粒增强复合材料的细观力学模型	442
7.4.2 强韧化材料的细观力学设计	448
参考文献	454

第8章 粉末冶金缺陷

8.1 孔隙对粉末冶金材料力学性能的影响	461
8.1.1 脆性断裂与韧性断裂的理论基础	461
8.1.2 粉末冶金材料的力学性能与孔隙度关系	467
8.1.3 孔隙特征对粉末冶金材料力学性能影响	478
8.1.4 高性能粉末冶金材料的孔隙消除	480
8.2 原始颗粒边界对粉末冶金材料力学性能的影响	480
8.2.1 高温合金 PPB	480
8.2.2 其他粉末合金的 PPB	485
8.3 夹杂物对粉末冶金材料力学性能的影响	489
8.3.1 粉末高温合金中的夹杂物	489
8.3.2 夹杂物的理论研究	492
8.3.3 其他粉末冶金材料的夹杂物	495
参考文献	501

第1章

发展中的粉末冶金理论

粉末冶金具有悠久的历史。但是用理论来指导粉末冶金技术的发展却是近百年之事。20世纪20年代左右,一些学者开始对粉末成形和烧结理论进行了研究,由于意见不一,有关成形理论和烧结机制的争论延续至今;与此同时对粉末的制备、特性、表征、粉末冶金材料的热致密化、强韧化、缺陷等领域不少学者也开展了大量研究工作,随着粉末冶金技术的发展,对粉末冶金过程的科学理解更加深入。由于粉末体是大量离散的颗粒相互作用而组成的复杂体系,具有多物理机制和多尺寸结构层次的特点,其许多现象不能用连续介质力学和凝聚态物理进行很好的解释。粉末冶金理论属于物理、力学和材料科学的前沿领域,历经百年沧桑,理论体系尚不完善,她是一种正在发展中的理论。现将粉末冶金理论的发展简介如下。

1.1 巴尔申的粉末金属学^[1,2]

20世纪30年代至40年代,苏联学者巴尔申(Бальшин)提出可以采用粉末金属学作为粉末冶金技术的理论基础,所谓粉末金属学是研究金属粉末和由其制成的粉末金属的结构和性能的一门科学。巴尔申提出粉末金属学的发展如同任何新的科学部门一样,要依序经过如下三个阶段:

- ① 第一阶段是,借用相近科学的经验,制定与其他科学部门共同的原理;
- ② 第二阶段是,研究与其他科学部门不同的特殊原理;
- ③ 第三阶段是,利用相近的科学的新的领域所积累的理论。

粉末金属学从颗粒学的早期理论出发,认为由粉末制取金属制品的工序,可归纳为增大颗粒间的接触面,并且增大接触面可以用两个方法来达到:①用外力使颗粒变形(压制,成形);②高温下由原子活动性增加而使金属原子往接触部分移动(烧结)。颗粒接触表面增大的同时,提高了粉末金属的强度与结合性,并改变其全部性能。

巴尔申确定的粉末金属学研究内容为:

- ① 成形和烧结时,粉末金属颗粒的接触表面是如何改变的;
- ② 粉末金属结构与性能是如何随接触表面大小而改变的。

巴尔申对粉末体的接触现象、金属粉末的压制成形、烧结、热压和粉末材料性能进行了系统研究,并且取得了有一定影响的研究成果。

前苏联学者拉科夫斯基(РАКОВСКИЙ)在巴尔申理论的基础上,提出接触表面的相互作用有

如下三种状况：

- ① 固体表面与固体表面的作用（如铁粉的烧结）；
- ② 固体表面与液体表面的作用（如 WC+Co 合金的烧结，或 Ni, Cr 合金对 TiC 烧结骨架的浸渍）；
- ③ 固体表面与气体介质的作用（如压制过的粉末在氢气介质中的烧结）。

拉科夫斯基对金属粉末性能、压制原理、烧结原理、金属陶瓷材料性能进行了研究。拉科夫斯基认为前苏联学者所作的研究工作，在很大程度上促进了粉末金属学的发展。Я. И. 弗兰克尔（Френкель）对烧结黏滞流动理论作了详尽的研究；Б. Я. 皮涅斯（Пинес）在扩散烧结理论方面进行了大量的工作；В. А. 伊凡申（Ивенсен）研究了烧结动力学理论；И. М. 费道尔钦柯（Федорченко）研究了烧结再结晶理论；В. И. 特列奇雅柯夫（Третьяков）在金属陶瓷合金的强度与组织关系方面作了重要的研究工作。此外，Г. А. 麦尔松（Меерсон）、В. И. 里赫曼（Лихтман）等人也进行了大量的有益研究工作。М. Ю. 巴尔申（Бальшин）在粉末金属学的发展中起了重大的作用，有充分理由认为他是粉末金属学的奠基人。

巴尔申理论主要建立在颗粒接触表面改变基础上来描述金属成形和烧结过程，但是建立接触表面改变的理論时并没有采用颗粒学理论，而是应用弹性力学理论来建立粉末应力和应变关系，并且对烧结过程引起接触表面增大的机制也没有阐述清楚。因此，这种理论有一定的局限性，属于一种发展过程中的理论。

1.2 连续介质力学对粉末成形理论的描述^[3~5]

20 世纪 20 年代汪克尔（Walker, 1923）根据实验提出粉末体的相对体积与压制压力的对数呈现线性关系的经验公式后，至今有近 90 年历史。有关粉末的成形理论仍然众说纷纭，并无定论。由于粉末体是大量离散固体颗粒组成的复杂体系，人们通常用把粉末体作为连续介质来处理，修正弹性力学、塑性力学和流变学理论来描述粉末压制、烧结和热致密化过程，但是对于粉末压制成形至今未得到满意的本构关系，另外颗粒几何形状、物理特性、颗粒充填状态等各种因素的影响，很难引入到颗粒物质的连续介质理论中。

利用弹性力学来描述粉末成形理论的研究者认为，随着压制过程的进行，产生增量变形的应力愈来愈大，可以用一种与压制密度有关的变化模量的应力-应变关系来描述粉末压制的本构方程，这就是所谓以非线性弹性理论为基础的粉末成形理论。由于研究者对于应变的表述形式不一，因此产生了众多的本构方程。在这些数以百计的方程中，比较著名的方程有巴申尔方程、黄培云方程、川北公夫方程、柯诺皮斯基（konopicky）方程和艾西（Athy）方程等。采用塑性力学来描述粉末成形过程时，研究者通常考虑屈服准则与粉末体的相对密度（或者泊松比）有关，由于研究者给出的泊松比与相对密度关系多种多样，因而得到的屈服准则各有不同。在这众多的粉末体屈服准则中，以 Kuhn 屈服准则、Green 屈服准则、大矢根和岛进屈服准则、Doraivlu 屈服准则最为著名。采用流变学理论来描述粉末成形过程时，研究者经常使用非线性弹性体、非线性黏性体和塑性体组合成非线性流变模型。组合的多样性造就了多种粉末压缩的流变学模型。在众多的流变模型中，以平西井夫非线性 Maxwell 体方程、黄培云非线性 Kelvin 体方程和佐川良寿标准非线性固体（SNLS）方程最有应用价值。

连续介质力学的修正理论在解决粉末体的成形问题上，虽然考虑了成形密度变化的因素，但其理论模型显得有些苍白无力；不过在解决接近致密体密度的多孔体的热致密化（热成形）问题上表现还是令人满意。如麦克济（Mackenzie）、舒特耳沃斯（Shuttleworth）采用宾汉（Bingham）体；柯瓦尔钦科（Кевальченко）和沙姆索诺夫（Samsenov）从黏性流动各自导出了热压方程；库恩（kuhn）等对连续介质的塑性理论的屈服条件和应力-应变方程进行修改，导出了多孔体屈服条件和本构方程，建立了粉末热致密化理论。目前，多孔体（粉末压坯和烧结体）通过热压、热等静压、热锻、热挤、热轧等工艺消除孔隙，破碎氧化物和颗粒边界，使材料的致密

度、冶金结合程度和性能大幅度提高，是一种制备高性能粉末冶金材料的主体方法。多孔材料的热致密化理论已经成为粉末冶金理论的重要组成部分。

1.3 粉体力学与工程^[6~8]

粉体力学与工程是一门研究颗粒行为综合而相对独立的学科，又称之为颗粒学。1943年美国学者达拉瓦勒 (Dallvalle) 出版了世界上第一部颗粒学专著《Micromeritics》。20世纪50年代，粉体工程这个名词首先出现在日本。20世纪60年代，Williams博士首次在英国Bradford大学化学工程系建立了粉体技术研究生院 (Graduate School of Post-graduate Studies in Powder Technology)，从事教学与科研活动，并创刊了“Powder Technology”杂志。20世纪80年代以来，随着科学与工业技术的进步，粉体力学与工程取得了重要的发展。

粉体力学起源于岩土塑性力学。1973年法国物理学家库仑 (Coulomb) 提出了固体摩擦定律。1984年英国科学家Roberts提出“粮仓效应”，1925年太沙基 (Terzaghi) 提出了有效应力原理，并出版了举世闻名的 *Erdaumechanik* (土力学)，标志了土力学这门学科的产生。岩土塑性力学的研究结果为粉体力学的建立奠定了重要基础。粉末体和土、岩土、砂体性质有很多相似之处。土、砂、岩土和金属粉末在压实过程中均存在体变形，虽然土力学和岩土力学不涉及基体材料的塑性变形，但是对于硬脆粉末的压缩以及压缩相对密度不是非常大的粉末体成形，可以用岩土塑性力学来建立模型。

近几十年来粉体力学有了长足的发展。研究框架构成发生了很大改变，颗粒物质通常以密集排布为主，颗粒接触力占主导地位。用毗邻颗粒之间接触形成诸多强度迥异的力链，力链间相互交联构成网络贯穿颗粒体系内，传递颗粒体系的重量及外载荷。具有多重物理机制和多尺度结构层次的特点，构成了颗粒群的基本物理图像。

1971年Cundall提出适合岩土力学的离散元法。最初它的研究对象主要是岩石等非连续介质的力学行为，基本思想是把不连续体分离为刚性元素的集合，使各个刚性元素满足运动方程，用时步迭代的方法求解各刚性元素的运动方程，继而求得不连续体的整体运动状态。离散元方法允许单元间的相对运动，不一定要满足位移连续和变形协调条件，计算速度快，所需存储空间小，尤其适合求解大位移和非线性的问题。1979年Cundall和Strack又提出适于土力学的离散元法。颗粒离散元法是研究非连续介质结构和运动规律的一种数值方法，与连续介质理论对颗粒物质的描述不同，它不是建立在最小势能变分原理上，而是建立在基本的牛顿第二运动定律上，因此具有重要的理论价值。近年来颗粒离散元被广泛应用于粉体在复杂物理场作用下的复杂动力学行为的研究和多相混合材料介质或具有复杂结构的材料的力学特征的研究中，如粉末的堆积、成形、研磨、搅拌混合等多个领域，成为粉体力学和工程的研究热点。特别是颗粒学和计算模拟技术结合在一起，粉体力学的发展速度更为迅速。但是颗粒学与金属粉末成形力学融合的最大问题仍然是，颗粒学是不考虑颗粒塑性变形的问题。

颗粒学除研究粉体力学外，还研究粉体几何性质和粉体制备理论。这些理论的研究丰富了粉末冶金理论。20世纪80年代以来，随着微米和超细颗粒材料制备与应用技术的发展，由于微米和超细颗粒行为与颗粒的行为差异很大，微米和超细颗粒成为颗粒学热门研究课题。自20世纪90年代以来，纳米材料制备与应用技术的发展赋予了颗粒学新的生命，从原子和分子的微观尺度来表征颗粒的性能，从原子和分子的微观尺度和纳米尺度来研究颗粒的行为，使颗粒学成为一门多学科交叉的尖端学科。

1.4 金属粉末烧结理论的扩散和流动学派^[9,10]

最早研究粉末烧结是索尔瓦德 (Sauerwarld)，1922年索尔瓦德观察到多孔体烧结过程中晶粒长大与致密金属过程的再结晶不完全是一个等同过程。烧结要在0.66~0.8倍的溶解温度才能

开始, 这个温度明显高于再结晶温度, 这个问题的提出开创了粉末烧结理论的研究。1945年前的烧结理论研究偏重烧结现象的解释, 主要研究烧结工艺对烧结体性能的影响。这个时期烧结理论研究处于初级阶段, 认为金属粉末的固相烧结机制主要是再结晶。

1945年苏联的科学家弗兰克尔(Френкель)采用黏性流动来描述烧结机制, 对烧结问题的研究起了重要的作用。1949年美国学者库钦斯基(Kuczynski)进行了一个著名的实验, 他研究了铜或银在单晶金属上的烧结, 但他对烧结动力学而不是取向关系感兴趣, 于是他测量了小球与平面间“焊点”的曲面半径 r 与时间 t 的关系。然后, 他计算出了几种不同速度影响机制中 r 与时间 t 的理论关系, 例如, 扩散蠕变中 r^2 与 t 成正比, 金属体扩散中 r^5 与 t 成正比, 金属沿表面扩散时 r^7 与 t 成正比。Kuczynski指出, 实验证明, 体扩散是烧结中的主要机制。库钦斯基发表了题为“金属颗粒烧结过程中的自扩散”的论文, 文章运用了球-板模型建立了烧结初期烧结颈长大中的体扩散、表面扩散、晶界扩散、蒸发凝聚的微观物质过程机制, 奠定了烧结扩散理论的基础。由于黏性流动主要是描述陶瓷烧结的机制, 谢勒(Shaler)和乌尔弗(Walff)在1947年提出, 烧结颈的形成和长大可以看成是金属粉末在表面张力下发生塑性变形结果。塑性流动和黏性流动不一样, 外应力必须超过材料的屈服应力, 塑性流动才能发生。1949年麦肯济采用宾汉体模型导出了塑性流动的致密化方程。这些理论完善了烧结的流动理论, 但是从库钦斯基的论文发表后, 扩散的理论一直处于争论的上风。1966年勒尼尔(Lenel)等人将蠕变规律引进烧结过程, 认为烧结颈处的物质迁移亦可是Weertman位错攀移控制的蠕变, 并且可以用幂指数蠕变规律描述颈长方程。这种烧结蠕变又称之为塑性流动, 它是指材料承受的应力超过其屈服强度时发生的瞬时屈服行为, 也是一种物质的迁移, 但不再是单个原子的行为, 而是原子面的滑移。

勒尼尔提出的塑性流动物质迁移机制, 在20世纪70年代初期引起了粉末冶金学术界的极大争论, 因为他的理论表明, 即使没有外切应力的作用, 位错也可以在表面张力的作用下在烧结颈处形核、增殖, 以供给位错攀移机制所需足够多的可动位错。这是继弗兰克尔黏性流动理论和库钦斯基扩散理论之争的第二次流动学派和扩散学派的激烈争论。

虽然扩散学派取得许多可喜的成就, 但是这些成就很难用于实际的粉末烧结过程, 而流动派学者则将烧结理论研究成果推广在建立热压、热等静压的压力烧结的蠕变模型中, 并且取得很好效果。

20世纪70年代以后, 烧结理论的研究方向发生了明显变化, 学者从烧结机制的研究转向新型烧结方法的理论研究, 并且烧结从纯理论走向应用型研究。如Samsonov采用价电子稳定组态模型来解释活化烧结现象; Schatt等人提出的位错激活烧结理论; German等人提出的选择烧结活化剂的溶解度判据、偏析判据和扩散判据; Ashby等人提出烧结图和压力烧结的蠕变模型。特别是近20年来采用烧结理论对自蔓延反应烧结、放电等离子烧结、微波烧结、电场活化烧结和选择性激光烧结成形进行了研究; 采用计算机模拟技术预测烧结全过程和烧结体的显微结构和性能, 推动了烧结理论向更深的方向发展。

1.5 先进材料的制备技术^[11]

从20世纪60年代, 粉末冶金取得了引人注目的进展, 粉末冶金技术被称之为先进材料制备技术。在这个领域中新技术、新工艺大量涌现, 如超微粉末的制备技术、快速凝固、机械合金化、喷射沉积、粉末热等静压、粉末热锻、粉末轧制、粉末挤压、粉末温压、粉末准等静压、STAMP技术、快速全向压制、高速压制、电磁成形、超固相线烧结、选择性激光烧结、放电等离子烧结、微波烧结、爆炸固结、大气压固结、电场活化烧结、自蔓延烧结和粉末注射成形技术等。粉末冶金新技术和新工艺的发展趋势为高级化、精细化和工业规模化。新技术和新工艺的应用使得一批具有冶金特点的新材料相继产生。如大块纳米材料、粉末高温合金、粉末高速钢、粉末不锈钢、粉末合金钢、快速凝固粉末铝合金、快速凝固镁合金、快速凝固钛合金和特种陶瓷等。粉末冶金材料向全致密、高性能方向发展。

先进材料制备技术的理论基础就是粉末冶金材料的强韧化理论。这个理论主要包括细晶强化、颗粒强化、陶瓷增韧和复合强化，并且上述四种强韧化是粉末冶金材料的重要特征。粉末冶金材料通过快速凝固、机械合金化、热致密化等手段得到微晶材料和高体积百分数的颗粒强化材料。通过相变增韧、颗粒弥散增韧、桥联增韧和纳米颗粒增韧制备出优质特种陶瓷材料。通过复合材料的细观力学设计得到高刚度、高硬度和高韧度的先进材料。在 20 世纪下半叶众多的企业和科研机构都在研究和应用高性能粉末冶金材料，但是在研究和应用过程中众多学者发现在这些高性能材料仍然存在一定缺陷。

1.6 粉末冶金缺陷^[12,13]

铸造材料中缩孔、气孔、夹杂物、偏析、粗大晶粒和析出物等，被称之为铸造缺陷。与铸造缺陷相似，粉末冶金材料由于受到本身制备技术的限制会产生一系列缺陷，如孔隙、微裂纹、氧化皮、原始颗粒边界、非金属夹杂物、粗大晶粒和第二相颗粒、残存气体、黏结池相和晶界玻璃相等。这些缺陷可以简称之为“粉末冶金缺陷”。粉末冶金缺陷影响了粉末冶金的力学性能，并且容易成为合金的疲劳裂纹源，加速了裂纹扩展速度，降低了粉末的低周疲劳寿命，不利于材料的安全使用。近年来粉末冶金高温合金、粉末冶金铝合金等材料在航空领域应用受到影响，因此研究粉末冶金缺陷对材料性能影响和尽可能消除粉末冶金缺陷的技术，对高性能粉末冶金材料的制备和应用具有十分重要意义。

1.7 结束语

粉末冶金理论发展经历了近一个世纪，通过借用相近科学的新的原理，形成自己的特殊理论。粉末冶金理论在粉末制备、粉末表征、粉末成形、粉末烧结、粉末合金强韧化、粉末材料损伤力学等方面形成自身的发展理论。

尽管粉末冶金目前还是一门技术，但是粉末冶金正在从技术走向科学。

参 考 文 献

- [1] M. Ю. 巴尔申著. 粉末金属学. 韩凤麟译. 北京: 机械工业出版社, 1962.
- [2] B. C 拉科夫斯基. 粉末金属学基础. 李祖德等译. 北京: 国防工业出版社, 1963.
- [3] 黄培云主编. 粉末冶金原理. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [4] 库恩 H. A., 芬利 A. 编著. 粉末冶金工艺新技术及其分析. 任崇信译. 赖和怡校. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [5] 黄培云, 金展鹏, 陈振华著. 粉末冶金基础理论与新技术. 北京: 科学出版社, 2010.
- [6] 川北公夫. 粉体工学. 东京: 慎书店, 1973.
- [7] 孙其诚, 王光谦著. 颗粒物质力学导论. 北京: 科学出版社, 2009.
- [8] 谢洪勇, 刘志军编著. 粉体力学与工程. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] 果世驹编著. 粉末冶金烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] German. R. M, powder metallurgy science, copyright 1984, 1994 by metal powder industries federation.
- [11] 陈振华主编. 现代粉末冶金技术. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 卡恩 R. W., 哈森 P., 克雷默 E. J., 材料科学与技术丛书. H. 米格兰比 H. 主编. 材料的塑性变形与断裂. 颜鸣皋等译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [13] 陈振华, 陈鼎. 快速凝固粉末铝合金. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

第2章

金属粉末的制备技术和理论

2.1 金属粉末生产的概述^[1~4]

金属及其化合物的粉末制备目前已发展了很多方法，对于这些方法的分类也有若干种。根据原料的状态可分为固体法、液体法和气体法；根据反应物的状态可分为湿法和干法；根据生产原理可分为物理化学法和机械法。一般来说在物理化学方法中最重要的方法为还原法、还原—化合法和电解法；而机械法中最主要的方法则是雾化法和机械粉碎法。金属粉末的生产方法的选择取决于原材料、粉末类型、粉末材料的性能要求和粉末的生产效率等。随着粉末冶金产品的应用越来越广泛，对粉末颗粒的尺寸、形状和性能要求愈来愈高，因此粉末制备技术也在不断地发展和创新，以适应颗粒尺寸和性能的要求。

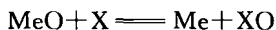
2.2 物理化学法

2.2.1 还原法

2.2.1.1 金属氧化物还原的热力学^[5,6]

金属氧化物及盐类的还原法是一种应用最广泛的粉末制备方法。可以采用固体碳还原铁粉和钨粉，用氢或分解氨制取钨、钼、铁、铜、钴、镍等粉末；用转化天然气和煤气可以制取铁粉等，用钠、钙、镁等金属作还原剂可以制取钽、铌、钛、锆、钍、铀等稀有金属粉末。金属氧化物及盐类的还原法基本原理为，所使用的还原剂对氧的亲合力比氧化物和所用盐类中相应金属对氧的亲合力大，因而能够夺取金属氧化物或盐类中的氧而使金属被还原出来。由于不同的金属元素对氧的作用情况不同，因此生成氧化物的稳定性也不大一样。可以用氧化反应过程中的 ΔG 值的大小来表征氧化物的稳定程度。如果反应过程中的 ΔG 值越小，则表示其氧化物的稳定性就越高，即其对氧的亲合力越大。反应过程中可采用标准生成自由能作为衡量对氧亲合力大小的尺度。目前国际上通用的标准生成自由能规定为：各稳定的物质（金属、元素或低价氧化物）在氧的分压为一大气压（0.1MPa）的条件下，与 1mol 氧化合，而生成氧化物时的自由能变化，称之为氧化物的标准生成自由能 ΔG^0 ，并用该 ΔG^0 值的大小来表示物质对氧的亲合力的大小（也称其为“氧位”的大小）。

还原反应可用下面一般化学式表示：



式中，Me、MeO 为金属、金属氧化物；X、XO 为还原剂、还原剂氧化物。

上述还原反应可通过 MeO 及 XO 的生成-离解反应得出：



两式相减得 $\text{MeO} + \text{X} \rightleftharpoons \text{Me} + \text{XO}$ 。

按照化学热力学的理论，还原反应的标准自由能变化为：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2-3)$$

反应 (2-1) 的标准自由能变化为

$$\Delta G_{(1)}^0 = -RT \ln K_{p(1)} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2(\text{MeO})}} = RT \ln p_{\text{O}_2(\text{MeO})} \quad (2-4)$$

反应 (2-2) 的标准自由能变化为

$$\Delta G_{(2)}^0 = -RT \ln K_{p(2)} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2(\text{XO})}} = RT \ln p_{\text{O}_2(\text{XO})} \quad (2-5)$$

式中的反应平衡常数用相应氧化物的离解压来表示。

因此，还原反应向生成金属方向进行的条件是

$$\Delta G^0 = \frac{1}{2} (\Delta G_{(2)}^0 - \Delta G_{(1)}^0) < 0 \quad (2-6)$$

即

$$\Delta G_{(2)}^0 < \Delta G_{(1)}^0 \quad (2-7)$$

或者

$$p_{\text{O}_2(\text{XO})} < p_{\text{O}_2(\text{MeO})} \quad (2-8)$$

式中，R 为常数，T 为温度， K_p 为平衡常数， $p_{\text{O}_2(\text{MeO})}$ 为金属氧化物的离解压， $p_{\text{O}_2(\text{XO})}$ 为还原剂的离解压。

上述关系可以从氧化物 ΔG^0 -T 图或者 ΔF^0 -T 图得到说明。Ellingham 1944 年发表了几种氧化物和硫化物的 ΔG^0 -T 图。其基本原理为 1mol 的氧与金属发生氧化时，则自由能的变化为 $\Delta G_{(\text{M})} = \Delta G_{(\text{M})}^0 - RT \ln p_{\text{O}_2}$ ， $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 的 ΔG^0 -T 关系线与金属氧化的 ΔG^0 -T 关系线相交，在交点右边温度区间金属比氧化物稳定，而在交点左边温度区间，氧化物比金属稳定。曲线越低，氧化物越稳定。换言之，在图中 CO 线将图分为两个区域，在此线以上的区域，氧化物如 FeO、 WO_3 、 MoO_3 、NiO、CoO、 Cu_2O 、 SnO_2 和 P_2O_5 等均可用 C 还原，但在此线下区域的氧化物如 CaO、MgO 和 Al_2O_3 则不可能被 C 还原。从该图还可看出，当温度高于 1250℃ 时， Cr_2O_3 有可能被 C 还原。由于在 Ellingham 图上仅能看出不同氧化物的稳定性，而不能看出在某个温度下氧化物的分解压，也不能判断用 CO 或 H_2 还原时的平衡气相组成，为此 Richardson 和 Jeffes 在 1948 年添加辅助坐标，即氧压标尺、CO/ CO_2 标尺和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 标尺，将 Ellingham 图与以上等氧压线和等比图重叠，得到 Richardson-Jeffes 图（见图 2-1）。

从 Richardson-Jeffes 图可以得到如下的信息：

① $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 的 ΔG^0 -T 关系线与很多金属氧化的 ΔG^0 -T 关系线相交。在交点右边的温度区间，根据热力学判据，碳有可能还原这些氧化物。

② 同样， $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 的 ΔG^0 -T 关系线也与很多金属氧化物的 ΔG^0 -T 关系线相交，在交点右边的温度区间，根据热力学判据，氢有可能还原这些氧化物。

③ 在图中有些氧化物的 ΔG^0 -T 关系线相交。在交点右边温度区间，根据热力学判据，关系线在上的金属能够还原关系线在下的金属，如镁、钙能够还原钛、锆、钽、钠等金属，这种情况称之为热还原。

④ $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 的 ΔG^0 -T 关系线走向向下，即 ΔG^0 随温度升高而减少； $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 的 ΔG^0 -T 关系线走向向上，即 ΔG^0 随温度升高而增加；因此在高温下碳的还原能力比氢强。

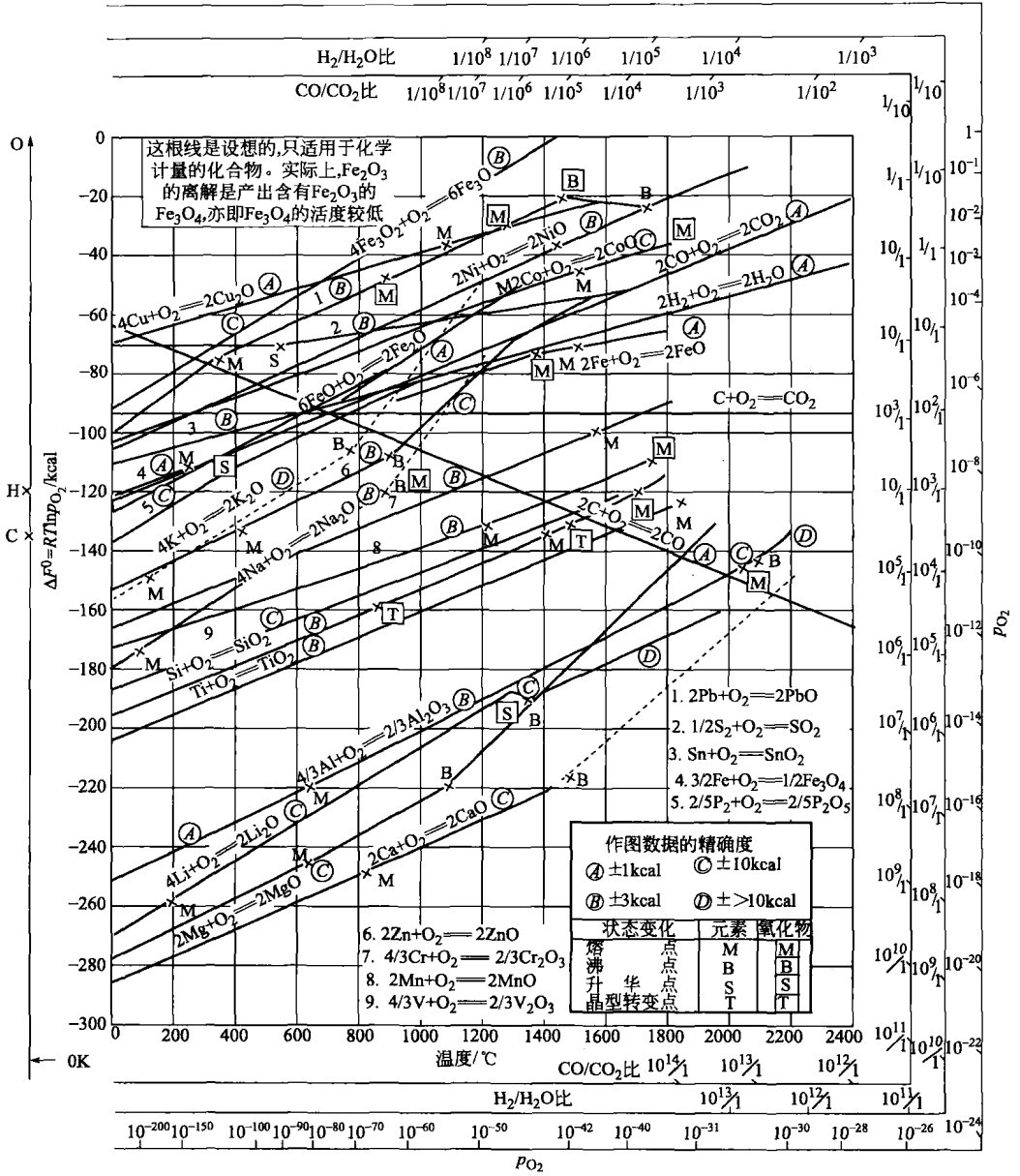


图 2-1 Richardson-Jeffes 图 (1948)

1cal = 4.18J

⑤ 随着温度升高,所有的金属氧化物的关系线都是走向向上,表明了 ΔG^0 随温度的升高而增大,各种金属的氧化反应愈难进行,离解压 $p_{O_2}(MeO)$ 增大,因此温度对金属氧化物还原至关重要。

⑥ 按平衡关系计算出的分解温度如表 2-1 所示。由此表可以推断,如进行银粉真空烧结,真空度达到 10^3 Pa,即氧分压为 2×10^2 Pa 时,当升温至 90°C 以上,银粉表面的氧化膜 Ag_2O 即应自行分解,并放出 O_2 。如进行铜粉真空烧结,仅用机械泵抽真空,真空度达到 10 Pa,即氧分压为 2×10^0 Pa 时,铜粉表面的 Cu_2O 氧化膜应很稳定,在 1280°C 以下不会分解;若用扩散泵抽真空,真空度达到 10^{-1} Pa,即氧分压为 2×10^{-2} Pa 时,在 1070°C 以上 Cu_2O 氧化膜就会分解。从表 2-1 还可见,尽管 Fe_3O_4 是 FeO 的氧化产物,但 FeO 在热力学上是较为稳定的,在 700°C 时 FeO 的平衡氧压为 10^{-21} atm (1atm = 101325 Pa),即在普通真空条件下 FeO 是不可能分解的。